

BeschreibungMischmetalloxide und ihre Verwendung in CO₂-Sensoren

5

Die Erfindung betrifft neue Mischmetalloxide sowie deren Herstellung und Verwendung.

10

CO₂-Sensoren dienen zum Brand- oder Explosionsschutz, zur Prozeßüberwachung in industriellen Anlagen oder werden in Sensorarrays als „Chemische Nasen“ eingesetzt. Weiterhin finden CO₂-Sensoren zur Messung der Raumluftqualität, von Auto- oder Industrieabgasen oder im Biomonitoringbereich (Gärprozesse, Fouling, Fermentierung, Atmung etc.) oder in Klimaeinrichtungen ein immer breiteres Anwendungsfeld.

15

Für nicht brennbare, d. h. nicht oxidierbare Gase wie CO₂, gibt es derzeit zwei verschiedene Meßprinzipien:

20

Zum einen sind dies optische Methoden mittels NDIR (nicht dispersive Infrarotabsorption). Diese Methode detektiert die CO₂-Absorptionsbande bei 4,27 µm und zeichnet sich durch eine hohe Empfindlichkeit aus. Sie ist sehr aufwendig, da eine komplizierte Optik in Verbindung mit Präzisionsmechanik (Spektrometer) benötigt wird. Solche Sensoren werden auch in Zukunft keine Verbreitung in Massenmärkten, in denen ein einfacher und kostengünstiger Aufbau wichtig ist, finden.

25

30

Zum anderen handelt es sich um elektrochemische Sensoren, bei denen ein Potentialunterschied zwischen Meß- und gekapselter Referenzelektrode bei der Adsorption von Gasmolekülen detektiert wird. Solche Sensoren sind aufwendig, leiden unter einer langen Ansprechzeit (bis zu 30 Sekunden), einer Querempfindlichkeit auf Luftfeuchte und einem störungsanfälligen Aufbau. Einen Spezialfall solcher elektrochemischer CO₂-Sensoren findet man auf Basis natriumionenleitender Festelektroly-

BESTÄTIGUNGSKOPIE

ten mit einer Alkalicarbonatелеktrode. Diese sind als NASICON-Sensoren (**N**atrium **S**uper-Ionic **C**onductor) bekannt. Solche Systeme müssen wegen ihrer Feuchtigkeitsempfindlichkeit weitgehend gekapselt sein und haben eine lange Ansprechzeit, sind aber langzeitstabil und empfindlich.

5

Da beide Verfahren sehr kostenintensiv sind, muß ein anderes Meßprinzip zur CO₂-Detektion gesucht werden. Geeignet erscheinen vor allem halbleitende Materialien, die in der Lage sind, CO₂-Moleküle reversibel zu adsorbieren und bei einer Gasadsorption mit einer detektierbaren

10 Widerstandsänderung zu reagieren. Ein solches Verfahren sollte sich bei Applikation des Halbleiters als dünne Schicht auf einem Trägermaterial preisgünstig realisieren lassen.

Bisher wurde als halbleitendes, gassensitives Material lediglich dotiertes

15 SnO₂ untersucht, [Tamaki, Akiyama, Xu, Chemistry Letters (1990), 1243; Wei, Luo, Liao et al. J. Appl. Phys. (2000), 88, 4818]. Dieses ist jedoch zur selektiven CO₂-Detektion nicht geeignet, da die Nachweisgrenze zu hoch liegt und die Querempfindlichkeiten zu oxidierbaren Gasen (vor allem zu CO und H₂) nicht unterdrückt werden können [Delabie, Honore,

20 Lenaerts et al., Sensors and Actuators B, (1997), 44, 446]. Darüber hinaus ist die Homogenität der Dotierung nicht zu gewährleisten, was zu nicht reproduzierbaren Messergebnissen führt [Kim, Yoon, Park et al., Sensors and Actuators B (2000), 62, 61].

25 Nanoskalige Materialien wurden nur in einem Fall zur CO₂-Detektion untersucht und beschränken sich auf BaTiO₃, das mit verschiedenen Materialien wie CuO, CaCO₃ oder La₂O₃ dotiert wurde [DE 4437692 A1 der Fraunhofer-Gesellschaft]. Dieses Material wird aufwendig durch Laserablation oder Kugelmahlen synthetisiert, was große Nachteile mit sich

30 bringt: Neben dem großen Aufwand ist durch Partikelaggregation verfahrensbedingt die effektive Oberfläche des Materials durch Agglomeration der einzelnen Kristallite stark eingeschränkt. Weiterhin sind die Dotierungen nicht homogen verteilt und tendieren dazu, beim Sintern an die

Korngrenzen zu wandern. Darüber hinaus lassen sich mit den erwähnten Verfahren keine monodispersen Partikel herstellen, was dazu führt, daß größere neben kleineren Partikeln vorliegen, die aufgrund ihrer verschiedenen großen Oberfläche unterschiedlich empfindlich auf CO₂ reagieren.

5

Insbesondere die Herstellung von Nanopartikeln durch Mahlvorgänge weist weitere grundsätzliche Nachteile auf. So findet man den Abrieb der Mahlbecher und Mahlkugeln im resultierenden Nanomaterial wieder, der
10 Zeitbedarf ist sehr groß (bis zu mehreren Wochen), die Partikelgrößenverteilung ist sehr breit und das erhaltene Material weist üblicherweise in hohem Grad Defekte, Gitterspannungen und Gitterfehler auf. Auf diese Weise hergestellte Materialien können katalytische Eigenschaften aufweisen oder als Elektronenleiter verwendet werden. Als Sensormaterial
15 für einen Gassensor sind sie hingegen unbrauchbar, da dafür ein weitestgehend defektfreies, homogenes, molekulardotiertes Material ohne Gitterfehler benötigt wird.

Die vorstehend erwähnten Nachteile führen dazu, daß aufgrund der be-
20 kannten Herstellungsverfahren und Materialien die Sensitivität und Selektivität von Gassensoren, insbesondere von CO₂-Sensoren, sehr stark verbesserungsbedürftig sind. Ein Sensor auf Basis bekannter Materialien ist für eine kommerzielle Anwendung ungeeignet.

25 Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, neue Materialien zu entwickeln. Diese sollen insbesondere in einer einfachen und kostengünstigen Meßanordnung als Gassensor mit hoher Empfindlichkeit und Spezifität eingesetzt werden.

30 Diese Aufgabe wird gelöst durch die Mischmetalloxide sowie deren Mischungen gemäß Anspruch 1. Bevorzugte Ausführungsformen dieser Oxide sind in den abhängigen Ansprüchen 2 bis 18 sowie 21 und 22 dargestellt. Die Ansprüche 19 und 20 umfassen besondere Anwendun-

gen der erfindungsgemäßen Mischmetalloxide. Anspruch 23 beansprucht einen Sensor, der die erfindungsgemäßen Mischmetalloxide aufweist. Die Ansprüche 24 und 25 schließlich zeigen ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung der beanspruchten Mischmetalloxide bzw. neue erfindungsgemäße Zwischenprodukte. Der Wortlaut sämtlicher Ansprüche wird hiermit durch Bezugnahme zum Inhalt dieser Beschreibung gemacht.

Zur Offenbarung der Erfindung soll an dieser Stelle ausdrücklich auf die Formulierungen der einzelnen Ansprüche Bezug genommen und verwiesen werden. In diesem Zusammenhang sollen die in den Ansprüchen verwendeten Begriffe wie folgt noch näher erläutert werden.

Die Numerierung der Gruppen des Periodensystems, die in den Ansprüchen angegeben ist, erfolgt in der IUPAC-Version, bei der die einzelnen Gruppen des Periodensystems einfach durchnummeriert werden.

Der Begriff „nanoskalig“ soll aussagen, daß sich die mittlere Teilchengröße der Mischmetalloxid-Partikel weit im sub- μm -Bereich befindet. Dabei soll sich diese Teilchengröße auf das einzelne Partikel im nicht-agglomerierten Zustand beziehen. Nanoskalige Partikel lagern sich aufgrund ihrer hohen Oberflächenenergien häufig zusammen und bilden auf diese Weise Agglomerate oder Teilcentrauben, die eine größere Teilchengröße vortäuschen, als das einzelne Teilchen tatsächlich besitzt. Die Größenangaben bei der Erfindung beziehen sich dementsprechend, soweit möglich, auf die mittlere Teilchengröße eines einzelnen Teilchens/Partikels, das in diesem Zusammenhang auch als „Primärteilchen“ bezeichnet werden kann. Wie in Anspruch 3 dargestellt, beträgt die (mittlere) Partikelgröße der erfindungsgemäßen Mischmetalloxide vorzugsweise weniger als 100 nm, insbesondere weniger als 50 nm.

Bei den erfindungsgemäßen Mischmetalloxiden handelt es sich vorzugsweise um halbleitende Materialien, wobei die Eigenschaften von Halblei-

tern aus dem Stand der Technik bekannt sind. Solche halbleitenden Materialien sind (dotiert oder undotiert) auf vielfältige Weise einsetzbar, insbesondere als Gassensoren, beispielsweise zur Detektion von CO₂.

- 5 Die Erfindung ist nicht auf die Herstellung der Mischmetalloxide durch die sogenannte Single-Source-Precursortechnik beschränkt. Bei verschiedenen erfindungsgemäßen Mischmetalloxiden wird es durchaus möglich sein, diese Substanzen aus zwei oder mehreren nebeneinander
10 getrennt vorliegenden Ausgangsverbindungen, wie beispielsweise Alkoxiden, herzustellen. Das Vorliegen einer einzelnen solchen Ausgangsverbindung, beispielsweise eines solchen Alkoxids als Single-Source ist in solchen Fällen nicht zwingend erforderlich.

- Es zeigte sich, daß insbesondere zur CO₂-Detektion dotierte Mischmetalloxide (Perowskite) sowie Metall-Metalloxid-Komposite mit einer Do-
15 tierung geeignet sind. Diese Substanzen können jedoch nicht ohne weiteres hergestellt werden, da etablierte Methoden wie Fällung oder klassische Sol-Gel-Chemie häufig nicht verwendet können. Es mangelt entweder an geeigneten reaktiven Vorstufen, oder man hat es vor allem im
20 Falle der Sol-Gel-Prozesses mit individuellen Precursoren (Alkoxiden) zu tun, die sich durch stark unterschiedliche Reaktivitäten und Hydrolysegeschwindigkeiten auszeichnen. Einfache Metallalkoxide können über metallorganische Synthesen hergestellt werden und sind seit einiger Zeit bekannt. So kann z. B. Bariumisopropanolat durch Kochen von Barium-
25 metall in wasserfreiem Isopropanol unter Inertgasatmosphäre hergestellt werden. Andere Metallalkoholate sind wie die Propylate von Titan oder Zirkon zwar bereits großtechnisch verfügbar. Eine Mischung aus solchen Alkoxiden mit anderen Alkoxiden kann nach Hydrolyse und Aufarbeitung zu einem ungleichmäßigen Gefüge führen, das beispielsweise
30 als CO₂-Sensor nicht geeignet ist. Für andere Zusammensetzungen sind die Vorstufen kommerziell nicht verfügbar. Weiterhin ist für eine optimale Leistungscharakteristik eine homogene Dotierung im vorzugsweise nied-

rigen Atom-%-Bereich nötig, was durch diese Methoden nicht erreicht werden kann.

5 Es konnte nun gefunden werden, daß sich insbesondere nanoskalige dotierte Bariumcerate und Bariumstannatverbindungen als CO₂-sensitive Materialien eignen, bei denen es jedoch essentiell ist, auf molekularer Ebene maßzuschneidern, was diese Patentschrift zeigt.

10 Überraschenderweise wurde nun ermittelt, daß insbesondere die für das CVD-Verfahren bekannte Single-Source-Precursortechnik [R.C. Mehrotra, Chemtracts: Org. Chem, (1990) 2, 338 oder Sing and Mehrotra, Z. Anorg. Allg. Chemie, (1984), 512, 221] dazu geeignet ist, ebensolche CO₂-sensitive Materialien mit hoher Homogenität sowohl einfach als auch kostengünstig herzustellen. Diese Materialien weisen die auf mole-
15 kularer Ebene erwünschte homogene Dotierung und Vermischung auf, wozu hydrolysierbare komplexe Metallalkoxidverbindungen als molekulare Template verwendet werden. Dieses Single-Source-Verfahren erzielt extrem reine und vorzugsweise im Atom-%-Bereich von 0,01 bis 10 % dotierte Verbindungen, die ausgezeichnete Gassensoreigenschaften, wie in Abbildung 1 dargelegt, besitzen. Darüber hinaus lassen sich sehr
20 kleine und monodisperse Kristallitgrößen und somit große Oberflächen realisieren, was für die Empfindlichkeit eines Sensors sehr wichtig ist.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird das verwendete Alkoxid, das kommerziell nicht erhältlich ist, selbst synthetisiert.
25

Erfindungsgemäß wurde als CO₂-sensitives Material vorzugsweise dotiertes BaCeO₃ identifiziert. Es gelang hier zum erstenmal die Herstellung eines homogen mit Cu dotierten BaCeO₃ mit CO₂-sensitiven und
30 selektiven Eigenschaften, was weit über den Stand der Technik hinausgeht.

Das so erhaltene Material kann über dem Fachmann bekannte Sieb- oder Tampondruckverfahren als Schicht auf einem Sensorsubstrat, z. B. Aluminiumoxid (Al_2O_3), abgeschieden oder in kommerzielle Sensorplattformen (z. B. von Heraeus) implementiert werden. Wird dann der (elektrische) Widerstand des nanoskaligen dotierten BaCeO_3 in CO_2 -Atmosphäre in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen, erkennt man in
5 Abbildung 1 überraschenderweise bei 600 °C einen sprunghaften Anstieg im Signal des Sensors. Bei einer mikrokristallinen BaCeO_3 -Vergleichprobe mit einer sehr viel geringeren Oberfläche ist ein solcher
10 sprunghafter Anstieg nicht zu erkennen. Dies bedeutet, daß insbesondere ein nanokristallines Material (hier: Teilchengröße 30 nm) CO_2 -sensitive Eigenschaften besitzt.

Ausgangssubstanzen für das Sensormaterial sind Mischmetallalkoxide,
15 die in einem Molekül das Metall-Metall-Verhältnis auf molekularer Ebene (Ba:Ce hier 1:1) des nach Hydrolyse resultierenden Oxids bereits vorgegeben haben und durch Sauerstoffbrücken miteinander verknüpft sind. Beispiel (Abbildung 2: $\text{BaSn}(\text{OiPr})_8$ als Precursor für BaSnO_3). iPr steht für Isopropyl. Auch kompliziertere Zusammensetzungen wurden realisiert
20 ($\text{Ba}(\text{Ti,Ce})(\text{OR})_8$ für $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})\text{O}_3$). R steht für Alkyl, vorzugsweise Isopropyl. Exemplarisch kann man die Struktur an einem Precursor für BaSnO_3 in Abbildung 2 erkennen.

Von großem Vorteil ist, im Precursormolekül die Stöchiometrie und die
25 Struktur der nach der Hydrolyse resultierenden Verbindung vorzugeben. Hierzu verbindet das nach der Hydrolyse der Alkoxide gebildete dreidimensionale Netzwerk der phasenbildenden Elemente alle relevanten Atome (Sauerstoff bzw. Metall) in der richtigen Anordnung chemisch miteinander. Dieses Gerüst liefert das Fundament für die Nanopartikel, die
30 bereits bei niedrigen Temperaturen ausgebildet werden. Das nach Aufarbeitung erhaltene CO_2 -sensitive Material ist auf mesoskopischer Ebene homogen dotiert und phasenrein, und besitzt eine nahezu monodisperse Partikelverteilung im nm-Bereich. Das Material kann optional ther-

5 misch nachbehandelt, d. h. kristallisiert werden. Die Stoffe fallen entweder bereits bei der Hydrolyse kristallin an oder werden schonend hydrothermal im Hochdruckautoklaven kristallisiert. Gegenüber einer Kalzinierung besitzt die Hydrothermaltechnik den Vorteil, eine Partikelagglomeration zu vermeiden und die Oberfläche im reaktiven, d. h. modifizierbaren Zustand zu belassen.

10 Aber auch aus einer Nachbehandlung durch Kalzinierung resultieren Materialien mit hervorragenden CO₂-sensitiven Eigenschaften. Abbildung 3 beispielsweise zeigt die temperaturabhängige Gassensitivität von mit 5 % Kupfer dotiertem BaCeO₃. Das Material war über ein spin- und/oder dip-coating Verfahren auf Aluminiumoxid abgeschieden worden und liegt als dünner Film vor. Das Material mit einer mittleren Partikelgröße von 20 nm war bei 1000 °C hitzebehandelt worden. Es zeigte
15 im Bereich niedriger Temperaturen (350 °C bis 450 °C) eine deutlich höhere CO₂-Sensitivität als im Bereich höherer Temperaturen (500 bis 650 °C).

20 Herstellungsverfahren und auch thermische Nachbehandlung können eine große Rolle in Bezug auf die CO₂-Sensitivität der resultierenden Materialien spielen. Durch die thermische Nachbehandlung können die Oberflächeneigenschaften der Materialien beeinflusst werden. Im Falle der Nachbehandlung durch Kalzinierung wurde überraschenderweise gefunden, daß eine Durchführung der thermischen Nachbehandlung im
25 Vakuum zu einem starken Anstieg der CO₂-Sensitivität führen kann. Abbildung 4 zeigt ebenfalls die temperaturabhängige Gassensitivität von mit 5 % Kupfer dotiertem, nanoskaligem BaCeO₃. Aufgetragen ist auch hier die Sensitivität gegen die Temperatur (°C), einmal für einen Sensor aus Material, das im Vakuum gesintert wurde, einmal für ein Material,
30 das unter Anwesenheit von Sauerstoff gesintert wurde. Im Vergleich ist deutlich zu sehen, dass das Sintern im Vakuum zu deutlich höherer Sensitivität führt als das vergleichbare Sintern unter Anwesenheit von Sauerstoff.

Das beschriebene Verfahren ist preisgünstig, aufskalierbar und reproduzierbar. Es können verschiedene Metalle gezielt in eine Trägermatrix eindotiert werden, wozu kein anderes in der Literatur bekanntes Verfahren geeignet ist. Der Sensor ist extrem empfindlich, spezifisch (keine Querempfindlichkeit auf Wasser oder CO) und hat eine sehr niedrige Betriebstemperatur, die sich positiv auf die Stabilität und damit die Betriebsdauer auswirkt.

10

1. Beispiel für BaCeO₃ mit Kupferdotierung

8,506 g Ba(O^tBu)₂ (0.03mol) (^tBu steht für tert.-Butyl.) werden in absolutem PrⁱOH (200 ml) (Prⁱ bzw. ⁱPr steht für Isopropyl.) suspendiert, und eine stöchiometrische Menge Ce(OⁱPr)₄ (9.827g, 0.03mol) wird langsam unter Rühren unter Schutzgasatmosphäre dazugegeben. Die trübe Mischung wird 6 h bis zum Erhalt einer klaren Lösung gerührt. Zu diesem Zeitpunkt hat sich ein gemischtes Ba-Ce-Alkoxid, genaugenommen Ba-Ce[(O^tBu)₂(OⁱPr)₄], gebildet, das im Gegensatz zu den ursprünglichen Alkoholaten in PrⁱOH löslich ist. Anschließend kann eine Dotierung mit einer Kupferquelle wie CuCl₂ in Alkohol oder einem Cu-Alkoxid in der gewünschten Stöchiometrie erfolgen. Dazu werden 0,255 g CuCl₂ (5 Mol-%) in 10 ml Isopropanol dazugegeben und für 2 h stark gerührt. Man erhält ein transparentes grünes Sol. Das dotierte Ba-Ce-Alkoxidsol wird mit einer stöchiometrischen Menge einer 1,0 molaren Wasserlösung in Isopropanol unter heftigem Rühren vermengt. Das weiterhin klare Sol wird bei 45 °C Badtemperatur am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das eingeeengte BaCeO₃-Sol wird dann gefriergetrocknet oder bei 120 °C im Trockenschrank von Restfeuchte befreit. Nachdem bei 400 °C die organischen Bestandteile in einem Muffelofen pyrolisiert wurden, wird das Material 2 h bei 1.000 °C kristallisiert. Das so erhaltene Material kann über dem Fachmann bekannte Sieb- oder Tampondruckverfahren als Schicht auf einem Sensorsubstrat (Al₂O₃) abgeschieden oder in

kommerzielle Sensorplattformen (z. B. von Heraeus) implementiert werden.

5 2. Beispiel für BaCeO_3 mit Kupferdotierung

8,506 g $\text{Ba}(\text{O}^i\text{Bu})_2$ (0,03 mol) werden in absolutem Pr^iOH (200 ml) suspendiert, und eine stöchiometrische Menge $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (9,827 g, 0,03 mol) wird langsam unter Rühren unter Schutzgasatmosphäre dazugegeben. Die trübe Mischung wird 6 h bis zum Erhalt einer klaren Lösung gerührt. Zu diesem Zeitpunkt hat sich ein gemischtes Ba-Ce-Alkoxid, genaugenommen $\text{BaCe}[(\text{O}^i\text{Bu})_2(\text{O}^i\text{Pr})_4]$, gebildet, das im Gegensatz zu den ursprünglichen Alkoholaten in Pr^iOH löslich ist. Anschließend kann eine Dotierung mit einer Kupferquelle wie CuCl_2 in Alkohol oder einem Cu-Alkoxid in der gewünschten Stöchiometrie erfolgen. Dazu werden 0,255 g CuCl_2 (5 Mol-%) in 10 ml Isopropanol dazugegeben und für 2 h stark gerührt. Man erhält ein transparentes grünes Sol. Das dotierte Ba-Ce-Alkoxidsol wird mit einer stöchiometrischen Menge einer 1,0 molaren Wasserlösung in Isopropanol unter heftigem Rühren vermengt. Das weiterhin klare Sol wird bei 45 °C Badtemperatur am Rotationsverdampfer eingeeengt. 110 g eines solchen Cu dotierten hydrolisierten BaCeO_3 -Sols (Feststoffgehalt: 10 %) werden 6 h bei 250 °C in einem 250 ml Rührautoklaven mit Tefloninnengefäß bei einem Innendruck von 50 bar autoklaviert. Nach Abkühlen erhält man ein weißes Pulver, das mehrfach mit Alkohol und Wasser gewaschen wird. Röntgendiffraktometrie ergibt phasenreines BaCeO_3 mit geringen Spuren an CuO .

Anstelle von Cu dotiertem BaCeO_3 sind eine Reihe anderer Nanomaterialien als CO_2 -Sensormaterial geeignet.

Diese umfassen anstelle von Ce, Elemente der 4., 7., 13. und 14. Gruppe insbesondere Ce, Ti, Zr, In, Sn, Mn sowie Mischungen aus zwei oder mehr Elementen daraus.

Anstelle von Ba, können Elemente der 1., 2. und 3. Gruppe verwendet werden, insbesondere Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Y, und La sowie Mischungen aus zwei oder mehr Elementen daraus.

- 5 Die Dotierungen liegen zwischen 0,01 und 20 Atom-%, insbesondere zwischen 0,1 und 10, ganz besonders zwischen 1 und 6 %.
- Nanoskalig bedeutet, Primärpartikel < 150 nm, ganz besonders < 100 nm, im speziellen < 50 nm.
- 10 Als Dotierung ist neben Cu geeignet: Elemente der Lanthaniden insbesondere: Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, La, Er, etc., sowie Mischungen aus zwei oder mehr Elementen daraus sowie Elemente der 3., 10., 11., 12 und 13. Gruppe, insbesondere In, Ga, Zn, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Pt, oder Pd sowie Mischungen aus zwei oder mehr Elementen daraus.
- 15 In einer anderen besonderen Ausführungsform werden, vorzugsweise über die Single-Source-Precursor-Technik, Metall/Metallkompositverbindungen hergestellt. Dazu werden metallorganische Precursoren, wie in den zuvor beschriebenen Beispielen zersetzt, jedoch so, daß nicht nur
- 20 Metalloxide sondern auch elementare Metalle in einer Metalloxidmatrix entstehen können. Diese ternären Komposite sind als gassensitive, insbesondere als CO₂-sensitive Materialien einsetzbar. Dies liegt daran, daß durch die elementaren Metalle zusätzliche Ladungsträger in das System eingebracht werden, was die Leitfähigkeit des halbleitenden Basis-
- 25 materials so verbessert, daß das gesamte Komposit sehr empfindlich beispielsweise auf CO₂ reagiert. Das Precursormolekül liefert dabei das Templat für eine submikroskopische Vermischung der einzelnen Komponenten.
- 30 Im Fall eines Cu/Al₂O₃-Komposits geht man dabei von einem Precursor für CuAl₂O₄ wie beispielsweise Cu[Al₂(OⁱPr)₈] aus. Das Hydrolysat eines solchen Precursors zersetzt sich thermisch unter reduzierenden Bedingungen zu einem homogenen nanoskaligen Cu/Al₂O₃-Komposit. Wird

die reduzierende Atmosphäre variiert, entstehen CuO/Al₂O₃ bzw. Cu₂O/Al₂O₃-Komposite bzw. Gemische aus Cu/Cu₂O/CuO in einer Al₂O₃-Matrix.

- 5 Weitere durch die beschriebene oder andere Methoden herstellbare Single-Source-Kompositverbindungen umfassen unter anderem Cu bzw. Cu₂O oder CuO in einer TiO₂-Matrix oder Sn, Cu bzw. Cu₂O oder CuO in einer SnO₂-Matrix.
- 10 Als weitere Matrixmaterialien sind ZrO₂, CeO₂, Fe₂O₃, SiO₂, und Y₂O₃ geeignet.

- Als Metall bzw. gegebenenfalls Metalloxid in der Matrix sind neben Cu oder Sn Elemente der Lanthaniden insbesondere: Pr, Nd, Sm, Eu, Gd,
- 15 La, Er, etc., sowie Mischungen aus zwei oder mehr Elementen daraus, sowie Elemente der 3., 8., 9., 10., 11., 12 und 13. Gruppe, insbesondere In, Ga, Zn, Co, Ni, Ru, Os, Rh, Ir, Cu, Ag, Au, Pt, oder Pd sowie Mischungen aus zwei oder mehr Elementen daraus geeignet.

20

25

Patentansprüche

1. Mischmetalloxid der Formel AXO_3 , wobei
 - A mindestens ein Element ausgewählt aus den Elementen der 1., 2. und 3. Gruppe des Periodensystems ist,
 - X mindestens ein Element ausgewählt aus den Elementen Cer (Ce) und den Elementen der 4., 7., 13. und 14. Gruppe des Periodensystems ist,und Mischungen solcher Mischmetalloxide.
2. Mischmetalloxid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgröße des Mischmetalloxids im nanoskaligen Bereich liegt.
3. Mischmetalloxid nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgröße des Mischmetalloxids < 100 nm, vorzugsweise < 50 nm, ist.
4. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischmetalloxid dotiert ist.
5. Mischmetalloxid nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß zur Dotierung mindestens ein Element ausgewählt aus den Elementen der 3., 10., 11., 12. und 13. Gruppe des Periodensystems und der Lanthanoide vorhanden ist.
6. Mischmetalloxid nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Dotierelement um Kupfer handelt.
7. Mischmetalloxid nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Dotierelementen zwischen 0,01

und 20 Atom-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 10 Atom-%, insbesondere zwischen 1 und 6 Atom-%, beträgt.

8. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß A aus den Elementen der 2. Gruppe des Periodensystems ausgewählt ist, wobei es sich vorzugsweise um Barium (Ba) handelt.
9. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß A Lithium (Li) ist.
10. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß A Lanthan (La) oder Yttrium (Y) ist.
11. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß X Cer (Ce) ist.
12. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß X Titan (Ti) oder Zirkonium (Zr) ist.
13. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß X Mangan (Mn) ist.
14. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß X Indium (In) ist.
15. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß X Zinn (Sn) ist.
16. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, mit der Formel BaXO_3 , wobei X Cer (Ce) ist.

17. Mischmetalloxid nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischmetalloxid dotiert ist, wobei es sich vorzugsweise bei dem Dotierelement um Kupfer handelt.
18. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, herstellbar durch die sogenannte Single-Source-Precursortechnik.
19. Verwendung der Mischmetalloxide nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Detektion von Gasen, vorzugsweise zur Detektion nicht-brennbarer Gase.
20. Verwendung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Gas um Kohlendioxid (CO₂) handelt.
21. Mischmetalloxid nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß es auf ein Substrat aufgebracht und/oder in ein Substrat eingebracht ist.
22. Mischmetalloxid nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Substrat um ein Substrat für Sensoren, insbesondere für Gassensoren, handelt.
23. Sensor, vorzugsweise Sensor für die Detektion von Gasen, dadurch gekennzeichnet, daß er ein Mischmetalloxid nach einem der Ansprüche 1 bis 18 aufweist, vorzugsweise mit einem solchen Mischmetalloxid beschichtet ist.
24. Verfahren zur Herstellung von Mischmetalloxiden nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß mit Hilfe der sogenannten Single-Source-Precursortechnik ein Mischmetallalkoxid hergestellt wird, das in der Stöchiometrie und der Struktur auf das herzustellende Mischmetalloxid abgestellt ist, und dieses

Mischmetallalkoxid, gegebenenfalls nach einem Dotierungsschritt, zu dem Mischmetalloxid hydrolysiert wird.

25. Mischmetallalkoxid als isoliertes Zwischenprodukt im Verfahren nach Anspruch 24.

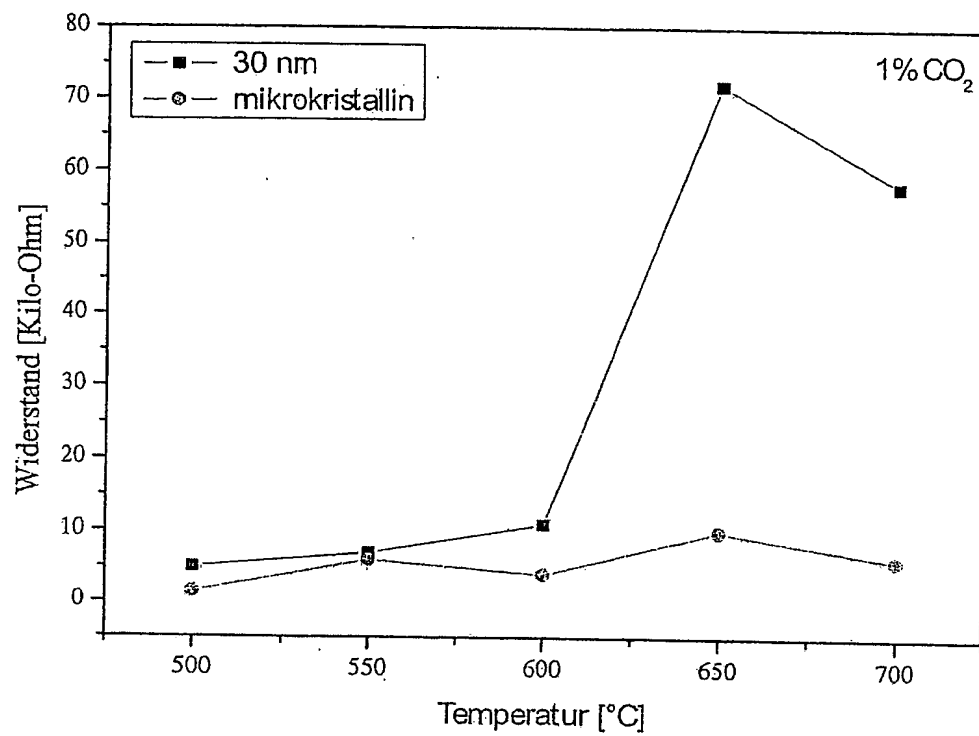


Abbildung 1

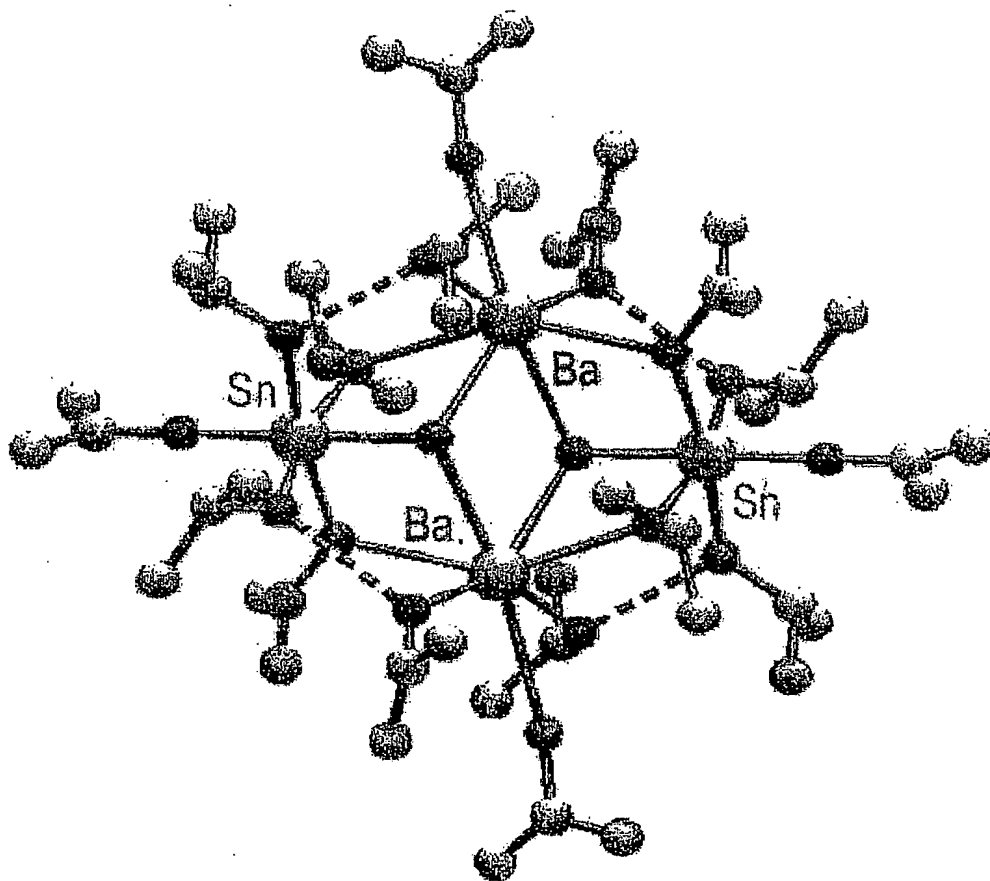


Abbildung 2

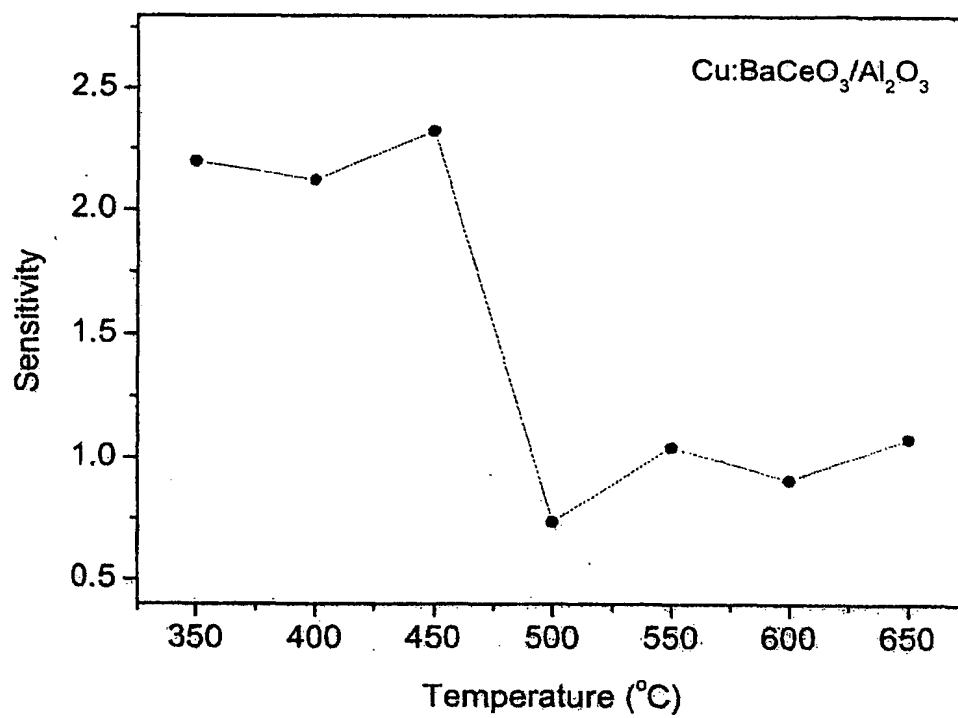


Abbildung 3

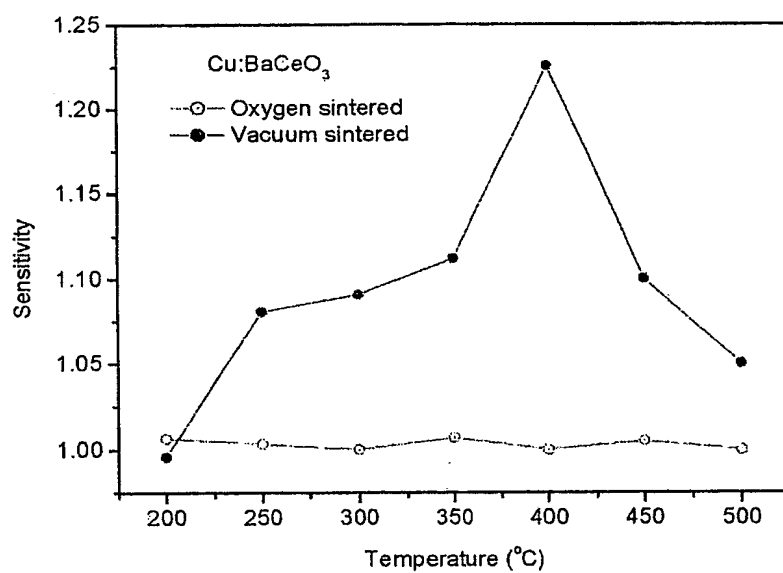


Abbildung 4